

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-202478

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

C23C 16/30
C09D183/08
C23C 16/50

(21)Application number : 04-194166

(71)Applicant : DOW CORNING CORP

(22)Date of filing : 21.07.1992

(72)Inventor : D AGOSTINO RICCARDO
FAVIA PIETRO
CAPORICCIO GERARDO

(30)Priority

Priority number : 91MI 2018 Priority date : 22.07.1991 Priority country : IT

(54) METHOD FOR FORMING COATING ON SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form coatings having a hydrophobic property, transparency, hardness, etc., on a substrate by introducing vapor contg. specific cyclic siloxane fluoride into a deposition chamber and inducing the reaction of the vapor by a plasma discharge effect.

CONSTITUTION: Gases contg. the cyclic siloxane fluoride expressed by the constitutional formula: $[RR'SiO]_x$ (where R is a hydrocarbon group having 1 to 6 C; R' is a hydrocarbon fluoride having 3 to 10 C and the carbon existing in the \square position and \square position with respect to silicon atoms is hydrogenated, (x) is 3 or 4) are used as gaseous raw materials. This raw material vapor is introduced in a sufficient amt. into the deposition chamber. The reaction of the siloxane vapor is induced by the plasma discharge effect excited by a high frequency wave and the desired coatings are formed on the substrate. The nature and characteristics of the deposited coatings may be changed over a wide range by changing the conditions, such as substrate temp., impressed output, supply gases and discharge shapes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202478

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/30		7325-4K		
C 0 9 D 183/08	PMV	8319-4J		
C 2 3 C 16/50		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-194166	(71)出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22)出願日	平成4年(1992)7月21日	(72)発明者	リカルド デアゴスティノ イタリア国, 70121 バリ, ピア ダルマ ツィア 191
(31)優先権主張番号	MI 9 1 A 0 0 2 0 1 8	(72)発明者	ビエトロ ファビア イタリア国, 70123 バリ, ピア ポビオ 43/ジ
(32)優先日	1991年7月22日	(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外3名)
(33)優先権主張国	イタリア(IT)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板上にコーティングを形成させる方法

(57)【要約】

【目的】 基板上にコーティングを形成させる方法を提供する。

【構成】 本方法は、構造式 $[RR'SiO]_x$ で示されるフッ素化環状シロキサンを含んで成る蒸気を、基板を含有する堆積室内に十分量導入する工程と、高周波によるプラズマ放電作用によって堆積室内で前記蒸気の反応を誘発する工程とから成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にコーティングを形成させる方法において、

構造式 $[RR'SiO]_x$ (式中、Rは炭素原子数1～6個を有する炭化水素基であり、R'は炭素原子数3～10個を有するフッ素化炭化水素基であり、珪素原子に対して α 位及び β 位にある炭素は水素化されており、そしてxは3または4である) で示されるフッ素化環状シロキサンを含んで成る蒸気を、基板を含有する堆積室内に十分量導入する工程；及び高周波によるプラズマ放電作用によって前記堆積室内で前記蒸気の反応を誘発する工程；とから成る前記方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法でコーティングされた基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、揮発性フッ素化環状シロキサンのプラズマCVD (plasma-activated chemical vapor deposition) により生成した薄膜の堆積によって製造されたコーティングに関する。揮発性フッ素化シロキサンは、構造式 $[RR'SiO]_x$ で示され、該式中、Rは炭素原子数1～6個を有するアルキル基であり、R'は炭素原子数3～10個を有するフッ素化アルキル基であり、珪素原子に対して α 位及び β 位にある炭素は水素化されており、そしてxは3または4である。これら特定のコーティングは、その保護特性及び絶縁特性故に有用である。

【0002】 本発明の方法は、コーティングされるべき基板を含む堆積（反応）室に気化したシロキサンを導入する工程と、続く高周波（RF）【電界】で励起したプラズマによって蒸気の反応を誘発する工程からなる。こうして製造された特定のコーティングは有用な物理特性を示す。

【0003】

【従来の技術】 ガスまたは化学蒸気を用いる薄膜のプラズマCVDは、膜形成分野または各種基板のコーティング分野では周知の技法である。様々な膜を形成を可能にする、この技法において有用な数多くの化学蒸気が知られている。例えば、珪素及び炭素を含有する薄膜は、シラン (SiH_4)—メタンまたはシラン—エチレンの混合物、並びにテトラメチルシラン—アルゴンの混合物のプラズマCVDによって得ることができる。同様に、酸化ガス（例、空気、酸素、オゾン、 NO_2 など）と混合したシラン類（例、 SiH_4 、 H_2SiCl_2 など）から酸化珪素タイプの膜を製造することが知られている。

【0004】 しかしながら、今まで知られていなかったことは、揮発性のフッ素化環状シロキサンをプラズマCVD用の原料ガスとして使用することで、珪素を含有するフッ素ポリマー膜が得られるということである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、基板上にコーティングを形成させる方法に関する。本方法は、構造式 $[RR'SiO]_x$ (式中、Rは炭素原子数1～6個を有する炭化水素基であり、R'は炭素原子数3～10個を有するフッ素化炭化水素基であり、珪素原子に対して α 位及び β 位にある炭素は水素化されており、そしてxは3または4である) で示されるフッ素化環状シロキサンを含んで成る蒸気を、基板を含有する堆積室内に十分量導入する工程から成る。次いで、堆積室内の蒸気の分解反応が、堆積室内で高周波（RF）により励起されたプラズマの放電作用によって誘発される。

【0006】 本発明はまた、前記方法によって製造された特定のコーティングにも関する。

【0007】

【課題を解決するための手段、作用、及び効果】 本発明は、特定のコーティングがフッ素化環状シロキサンの蒸気から形成されうるという発見に基づくものである。高周波により励起されたプラズマ放電がシロキサン蒸気の反応を誘発し、続いて基板表面にポリマー膜堆積物を形成させると、基板上にコーティングが形成される。本方法に用いられる化学蒸気または原料ガスは、フッ素化環状シロキサンから成る。より詳細には、原料ガスは、構造式 $[RR'SiO]_x$ (式中、Rは炭素原子数1～6個を有する炭化水素基であり、R'は炭素原子数3～10個を有するフッ素化炭化水素基であり、珪素原子に対して α 位及び β 位にある炭素は水素化されており、そしてxは3または4である) で示されるフッ素化環状シロキサンである。このような物質の例として、2, 4, 6-トリ (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) -2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサン、及び 2, 4, 6-トリ (3, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル) -2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサンが挙げられる。本発明の用途に好ましいシロキサンは、2, 4, 6-トリ (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) -2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサンである。これらのシロキサンやその製造方法は周知であり、そして多くのシロキサンが市販されている。

【0008】 上述のシロキサンは、本発明の方法において蒸気として使用される。これらの蒸気は、シロキサンを通常約50～200℃の間の温度に加熱することによって一般に得られる。次いで、こうして得られた蒸気は、不活性運搬ガス（例、アルゴン、ヘリウムなど）のような別のガスで、または薄膜の組成を改変できる別のガスで希釈することが普通である。代わりの方法として、約50～200℃の温度に加熱された液状シロキサンの蒸気で、アルゴンまたはヘリウムのような運搬ガスを飽和させることができる。

【0009】 堆積室内に導入されるガスの全圧は、プラズマの放電を促進し且つ適当なコーティング堆積速度を提供する水準で制御されるべきである。圧力は、プラズ

マに用いられる特定の周波数に依存して、幅広い範囲内で変化しうる。一般に、全圧1.33～約1333 Pa (0.01～約10 torr) が堆積処理に好ましい条件を提供する。全圧6.67～133.3 Pa が好ましく、全圧約13.3 Pa が最も好ましい。

【0010】プラズマ放電を含有する室内に導入される化学蒸気量は、上述の減圧条件に適合する分圧を提供するのに十分でなければならない。その結果、導入されるべき蒸気量を調節して、室内の全圧を1.33～約1333 Pa、好ましくは6.67～133.3 Pa とすべきである。本方法は、静的条件下で行うことができるが、通常は、堆積室内のある部分に制御された量の蒸気を連続的に導入する一方、別の部分を減圧にしてプラズマ放電領域内に蒸気の流れを生み出す方法が好ましい。室内に蒸気圧約1.33～1333 Pa を提供するのに十分量の蒸気を連続的に導入し、一方でキャリアガス、ガス生成物、または他の変性ガスに対応する速度で堆積室内から連続的に排出する。

【0011】次いで、堆積室内に導入された蒸気はRFによるプラズマ放電を受ける。一般にこの放電は無線周波数約1～100 MHz、出力1～1000 W を供給するAC発生器によって作り出される。特に好ましいプラズマ条件は、無線周波数約13.56～27 MHz 及び出力約20～200 W である。

【0012】堆積室内の基板温度を制御して、膜の堆積を促進することが一般的である。一般に、室温から約300℃以下の範囲が用いられる。

【0013】本発明に影響を及ぼすことなく堆積室を改変することもできる。例えば、基板から離れた場所でプラズマ放電にシロキサン蒸気を暴露させ、ついでその反応生成物を基板上に向けさせることができる。同様に、放電の形状は二極管または三極管反応器の形状であること、及び／または基板は堆積の際に印加されたRFにより誘発された負分極（「バイアス電圧」として理解される）で維持されることができる。このような負分極（バイアス電圧）は0～-100 V の間で変化しうる。

【0014】本発明の方法によって堆積されたコーティングの性質及び特性は幅広い範囲にわたり変化しうる。例えば、基板温度、基板に印加する負分極電圧、印加出力、供給ガス、放電形状などのような条件を変更することによって、コーティングを改変することができる。後述の実施例は、これら堆積条件のいくつかを示す。

【0015】得られるコーティングは、約0.02～2マイクロメートルの範囲の様々な厚みで製造されることができる。

【0016】本発明により得られる膜またはコーティングは、炭素、珪素、酸素、水素、及びフッ素を含有し、以下のおよその原子パーセント（X線光電子分光写真法（XPS）で測定）：

炭素；30～60%

珪素；10～25%

酸素；10～35%

フッ素；10～36.5%

を示す。

【0017】さらに、XPSでは定量できないが赤外分光分析（FTIR型）におけるC-Hシグナルによって確認されるように、コーティング中には水素も存在する。特に注目すべきことは、赤外分光分析（FTIR）がSi-FまたはSi-Hをコーティング中に存在するものとしては示さないという事実である。

【0018】これらのコーティングは、多くの望ましい特性、例えば高い硬度、非常に低い気孔率、基板への良好な付着性、高い屈折率、疎水性、良好な絶縁特性、透明性、及び無着色性を示す。例えば、ガラス基板に堆積させたこれらのコーティングの硬度は、ASTM D3633鉛筆試験による測定で2B～9Hであり；シリコンウェハに堆積させたその硬度は2H～4Hであった。H範囲に分類される膜は耐引掻性が高い。同様に、膜で被覆したガラス基板上に付着した一滴の水の接触角により測定した疎水性は75°～95°の間であった。膜はまた良好な誘電特性をも示し、ガラス基板上に堆積した場合、比導電率約 0.7×10^{-9} ～ 1.7×10^{-9} ohm⁻¹・cm⁻¹を示す。最後に、コーティングの屈折率は、ガラス基板の可視領域における測定で約1.80～2.0であった。

【0019】これらの特徴が本発明のコーティングに同時に存在する場合、本コーティングは、各種の基板、例えばシリコンウェハ、ガラス、セラミックス、金属、及びポリマー材をコーティングするのに有用である。例えば、透明性及び高い硬度によって、多数のプラスチック材料、例えばポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、及びそれらのアロイや混合物を、有機ポリマーのスクリーンまたは眼鏡として使用するシート、ラミネート、またはプレートに成形または押出した場合に、それらを被覆する耐引掻性コーティングとして使用することが可能である。同様に、コーティングが疎水性、透明、及び無色である場合、それらは食品や医薬品の包装材料の密封特性を改善するのに有用である。コーティングが疎水性、透明、無色であり且つ高い屈折率及び高い硬度を示す場合、それらは例えば建築物の正面のような絶縁ガラスとして有用である。コーティングが透明、無色であり且つ高い屈折率及び高い硬度を示す場合、高屈折率を有する軟質無機ガラス製またはプラスチック製の眼用レンズの耐引掻性コーティングとして有用である。最後に、電気絶縁性、疎水性、及び高接着性の良好な特性の組み合わせは、コーティングを、マイクロ電子工学用の絶縁、保護層として有用なものとする。

【0020】

【実施例】当該技術分野の専門家が本発明を容易に理解

できるように、以下に非限定的な実施例を記載する。

【0021】実施例1

二極管形プラズマ反応器の接地電極の上部に研磨ガラス基板を配置し、13.56MHzの高周波発生器に接続した。2,4,6-トリ(3,3,3-トリフルオロプロピル)-2,4,6-トリメチルシクロトリシロキサンを50℃に加熱し、そして流速6標準cc/分のアルゴンで運搬して反応器内に導入した。基板温度は30℃に維持し、反応器内圧力は13.33Paに維持した。プラズマ放電を50Wで開始し、そしてレーザーインターフェロメトリーを用いて膜厚を連続的に監視した。15分後給電を中断した。

【0022】厚み1μmのコーティングは、以下の特性を示した：膜に付着した水滴の接触角は91°であり；ASTM D3363「鉛筆試験」による硬度は分類2Bに相当し；導電率は $1.7 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり；そしてManifacier-Gaslot法による屈折率は630nm(25℃)で1.95であった(J. Physics, E: Scientific Instruments, 9, 1002, 1976を参照のこと)。

【0023】実施例2

実施例1と同じ条件の同じプラズマ反応器内に研磨ガラス基板を配置したが、但し、反応器は三極管形状で組み立てた。基板を第三電極上に配置し、高周波源に接続し、そして30℃に維持して分極電圧-50Vを印加した。16分後、給電を中断した。

【0024】厚み1.6μmのコーティングは、以下の特性を示した；ASTM D3363「鉛筆試験」による硬度は分類6Hに相当し；導電率は $4 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり；そしてManifacier-Gaslot法による屈折率は630nm(25℃)で1.93であった。

【0025】実施例3

実施例2と同じ条件の同じプラズマ反応器内にシリコンウェハー断片を配置したが、但し、30℃に維持された基板には「バイアス電圧」-40Vを印加した。10分後、電源を中断した。

【0026】厚み1.1μmのコーティングは、以下の特性を示した；ASTM D3363「鉛筆試験」による硬度は分類4Hに相当し；膜に付着した水滴の接触角は89°であり；そしてコーティングのX線光電子分光写真(XPS)分析は、炭素31%、酸素22%、フッ素31%、珪素16%を示した。

【0027】さらに、XPSは網状構造を示した。コー

ティングのFTIR分析は、C-H基を示す3000 cm^{-1} の吸収帯、O-Si-O基を示す1000~1150 cm^{-1} の吸収帯、及びC-F基を示す1210 cm^{-1} の吸収帯の存在、並びにSi-H基を示す2100~2150 cm^{-1} の吸収帯の不在を示した。分光分析はSi-F基の存在はまったく示さなかった。

【0028】実施例4

実施例2と同じ条件下の同じプラズマ反応器内に研磨ガラス基板を配置したが、但し基板温度は200℃に維持し、そして「バイアス電圧」は-50Vとした。15分後、給電を中断した。

【0029】厚み1.0μmのコーティングは、以下の特性を示した：ASTM D3363「鉛筆試験」による硬度は分類9Hに相当し；Manifacier-Gaslot法による屈折率は630nm(25℃)で1.91であり；そして膜に付着した水滴の接触角は77°であった。

【0030】実施例5

実施例2と同じ条件下の同じプラズマ反応器内にシリコンウェハー断片を配置したが、但し、30℃に維持された基板には「バイアス電圧」-60Vを印加した。10分後、電源を中断した。

【0031】厚み1.5μmのコーティングは、以下の特性を示した：ASTM D3363「鉛筆試験」による硬度は分類4Hに相当し；膜に付着した水滴の接触角は82°であり；そしてコーティングのX線光電子分光写真(XPS)分析は、炭素42%、酸素18%、フッ素25%、珪素15%を示した。

【0032】コーティングのTIR分析は、C-H基を示す3000 cm^{-1} の吸収帯、O-Si-O基を示す1000~1150 cm^{-1} の吸収帯、及びC-F基を示す1210 cm^{-1} の吸収帯の存在、並びにSi-H基を示す2100~2150 cm^{-1} の吸収帯の不在を示した。

【0033】実施例6

実施例2と同じ条件下の同じプラズマ反応器内に研磨ガラス基板を配置したが、但し、基板温度は80℃に維持し、そして「バイアス電圧」は-100Vとした。9分後、給電を中断した。

【0034】厚み0.76μmのコーティングは、以下の特性を示した：ASTM D3363「鉛筆試験」による硬度は分類5Hに相当し；膜に付着した水滴の接触角は88°であり；そして導電率は $4 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

フロントページの続き

(72)発明者 グラルド カボリッチオ
イタリア国、20149 ミラノ、ピア イー、
フィリベルト 13